

**Partial English Translation of**

**LAID OPEN unexamined**

**JAPANESE PATENT APPLICATION**

**Publication No. 07-302770**

[0013], [0014], [0024], and [0025]

[0013] Next, examples of n-type impurities to be used in the 3-5 group compound semiconductor include Si, Ge, Se, S, and O. Particularly, Si and Ge are preferable and Si is more preferable. Examples of p-type impurities to be used therein include Mg, Zn, Cd, Be, and Hg. Particularly, Mg and Zn are preferable and Mg is more preferable. Referring to a method for doping the above impurities, on condition that the vapor pressure can be controlled so that a simple substance itself of an impurity does not inhibit other molecular beams in a growth equipment when fabricating the 3-5 group compound semiconductor by GSMBE, the simple substance can be used as it is. In a case of employing MOVPE, by introducing the compound containing any of the aforementioned well known impurities into a reactor, a compound semiconductor in which the impurity is doped can be obtained.

[0014] As an electrode material of the 3-5 group compound semiconductor according to the present invention, it is preferable to use an Au metal or an alloy of Au and at least one selected from a group consisting of Mg, Zn, Si, Ge, and Ni. As the alloy containing Au, an alloy of Au and at least one selected from a group consisting of Mg, Zn, Si, and Ge is more preferable. Examples of the alloy containing Au include an Au-Mg alloy, an Au-Zn alloy, an Au-Si alloy, an Au-Ge alloy, an Au-Ni alloy, and the like, and an Au-Mg alloy is particularly preferable. The aforementioned electrode materials are preferable since the electrode formed of such materials has a small contact resistance to the compound semiconductor in which the

p-type impurity are doped.

[0024] Embodiment 1

A monocrystalline sapphire substrate, of which principal plane is an organically-cleaned C plane, is set on a susceptor formed of graphite and placed in a reactor of a MOVPE system. Next, the susceptor is heated to a temperature of 1100 °C by high-frequency heating in a hydrogen atmosphere at atmospheric pressure, and the sapphire substrate is kept in the above state for 10 minutes so as to be subjected to vapor-phase cleaning. Then, the temperature is lowered to 600 °C, and NH<sub>3</sub> and TMA are supplied so that a buffer layer of AlN having a thickness of approximately 500 Å is formed. Thereafter, after supply of TMA is halted and the temperature of the sapphire substrate is raised to 1100 °C and is stabilized, TMG and MCp<sub>2</sub>Mg are supplied so that a GaN layer in which Mg is doped is grown to 3 μm. The fabricated substrate is annealed at a temperature of 650 °C for 20 minutes in a nitrogen atmosphere so that a p-type GaN film having a carrier concentration of  $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$  is obtained. When the resistance between two points of the sample, which are 2 mm apart from each other, is measured, the resistance is 500 kΩ.

[0025] On the thus obtained p-type GaN film, an AuMg electrode (Mg concentration: 5 % by weight), an AuZn electrode (Zn concentration: 5% by weight), an AuGe electrode (Ge concentration: 12 % by weight), an AuSi electrode (Si concentration: 10 % by weight), an AuNi electrode (Ni concentration: 5 % by weight), and an Au electrode are each grown to 2000 Å by a deposition method. Furthermore, a SiO<sub>2</sub> film is grown to 1 μm on the samples by a magnetron sputtering method. The sputtering is performed under the conditions that SiO<sub>2</sub> is used as a target, the flow rate of Ar is 30 sccm, the degree of vacuum is 1.6 Pa, and the high frequency power is 300 W. Wherein, the “sccm” is a unit of the flow rate

of gas, and 1 sccm indicates flow of gas of a weight corresponding to a volume of 1 cc at a temperature of 0 °C at an atmospheric pressure of 1. After the samples are subjected to thermal treatment in a nitrogen atmosphere at a temperature of 1000 °C for 5 minutes, all of the electrode materials become transparent. Figure 2 shows the transmission spectrum of the AuMg electrode before and after the thermal treatment. It is found that the maximum value of the transmittance before the thermal treatment is only 0.2 % at most while the transmittance is raised to 40 % or more by the thermal treatment in a region where the wavelength is 400 nm to 750 nm. When the samples are treated with hydrogen fluoride to remove the SiO<sub>2</sub> protection layer and the resistance between two points thereof, which are 2 mm apart from each other, is measured, it is confirmed that every electrode has a resistance of 50 kΩ or lower and can function as an electrode. The same effects can be obtained when ITO is used instead of SiO<sub>2</sub>.

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-302770

(43)Date of publication of application : 14.11.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/28  
H01L 21/203  
H01L 33/00

(21)Application number : 06-092323

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1994

(72)Inventor : IECHIKA YASUSHI  
ONO YOSHINOBU  
TAKADA TOMOYUKI

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRODE FOR III-V COMPOUND SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To make the inspection step in LED manufacture easy and high reliable by providing the manufacturing method of transparent electrode material used for III-V compound semiconductor thereby enabling the light to be emitted in the electrode direction through the electrode.

CONSTITUTION: Within the title manufacturing method represented by a formula of  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (where  $x+y+z=1$ ,  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y \leq 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ , after the formation of an electrode material on III-V compound semiconductor, a protective layer is further formed on the electrode material to be heat-treated at the temperature exceeding  $400^\circ \text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

12.03.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3339178

[Date of registration]

16.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2002-06116

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

10.04.2002

[Date of extinction of right]

Date of extinction of right

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-302770

(43) 公開日 平成7年(1995)11月14日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/28	3 0 1 H			
	G			
21/203	M	8719-4M		
33/00	E			

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-92323

(22) 出願日 平成6年(1994)4月28日

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 家近 泰

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 小野 善伸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 高田 朋幸

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 3-5族化合物半導体用電極の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 3-5族化合物半導体に用いる透明な電極材料の製造方法を提供して、電極を通して電極方向への光の取り出しを可能とし、LEDの製造における検査工程を容易でしかも信頼性の高いものとする。

【構成】  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体に用いられる電極の製造方法であり、3-5族化合物半導体の上に電極材料を形成後、さらにその上に保護層を形成したのち、 $400^\circ\text{C}$ 以上で熱処理することを特徴とする3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体に用いられる電極の製造方法であり、3-5族化合物半導体の上に電極材料を形成後、さらにその上に保護層を形成したのち、 $400^\circ\text{C}$ 以上で熱処理することを特徴とする3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  で表される3-5族化合物半導体において、 $0\leq x\leq 1$  の代わりに  $0.1\leq x\leq 1$  であることを特徴とする3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【請求項3】 保護層が、酸化硅素、窒化硅素及び錫添加酸化インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる層であることを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【請求項4】 電極材料がAuであることを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【請求項5】 電極材料がMg、Zn、Si、Ge及びNiからなる群から選ばれた少なくとも1種とAuとの合金であることを特徴とする請求項1記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は3-5族化合物半導体用電極の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 紫外もしくは青色の発光ダイオード（以下、LEDと記すことがある。）又は紫外もしくは青色のレーザダイオード等の発光デバイスの材料として、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体が知られている。該化合物半導体を用いた発光素子について、概略を図1により説明する。図1の例は、n型の  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  からなるN層2と、p型の  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  からなるP層3との界面にp-n接合を有する例である。n電極4とp電極5にそれぞれマイナス、プラスの電圧を加えると、接合の順方向に電流が流れる。

【0003】 ところで一般的に、LEDの作製の容易さからは、電極側から光を取り出せることが望ましい。たとえば、図1の状態では検査を行なう場合、電極への電気的接触は電極側から行ない、また基板は一般に粘着フィルム等に支えられている。電極側から発光を取り出せる場合は、この光をモニターすることで検査が容易に行なえる。一方、基板側へのみ発光する場合には、粘着フィルム等を通して発光を観察せねばならず、こうして観察された発光は強度が弱められており、検査の信頼性、容易さなどの点から問題がある。電極側へ発光させるためには、電極金属の占める面積をなるべく小さくすること

が望ましく、また発光が素子全体に広がっていることが望ましい。ところが、電極面積が小さい場合、電流は素子全体に広がらず、電極周辺の限られた接合部分のみから発光し、接合の一部分のみしか発光には寄与しなくなる。つまり素子の形状に比べて不均一な発光パターンとなり、表示用素子としての価値が下がる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体に用いる透明な電極材料の製造方法を提供して、電極を通して電極方向への光の取り出しを可能とし、LEDの製造における検査工程を容易でしかも信頼性の高いものとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、このような事情をみて鋭意検討した結果、3-5族化合物半導体の上に電極材料を形成後、さらにその上に保護層を形成したのち、特定の条件で熱処理することにより電極としての機能を保持したまま透明になることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】 即ち、本発明は、次に記す発明である。

(1)  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体に用いられる電極の製造方法であり、3-5族化合物半導体の上に電極材料を形成後、さらにその上に保護層を形成したのち、 $400^\circ\text{C}$ 以上で熱処理することを特徴とする3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

(2) 前記(1)記載の  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  で表される3-5族化合物半導体において、 $0\leq x\leq 1$  の代わりに  $0.1\leq x\leq 1$  であることを特徴とする3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

(3) 保護層が、酸化硅素、窒化硅素及び錫添加酸化インジウムからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる層であることを特徴とする(1)記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【0007】 (4) 電極材料がAuであることを特徴とする(1)記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

(5) 電極材料がMg、Zn、Si、Ge及びNiからなる群から選ばれた少なくとも1種とAuとの合金であることを特徴とする(1)記載の3-5族化合物半導体用電極の製造方法。

【0008】 次に、本発明を詳細に説明する。本発明における3-5族化合物半導体とは、一般式  $\text{In}_x\text{Ga}_y\text{Al}_z\text{N}$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0\leq x\leq 1$ 、 $0\leq y\leq 1$ 、 $0\leq z\leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体である。該化合物半導体は、可視光領域から紫外線領域に、3族元素の組成によって制御できるバンドギャップ

を持っており、そのバンド構造はすべての3族元素の組成において高い発光効率が期待できる直接遷移型である。特に、Inの濃度が10モル%以上のものは、発光波長が紫色又はそれより長波長の可視領域にすることができ、表示用途への応用上好ましい。

【0009】本発明の3-5族化合物半導体結晶は、好ましくは基板の上に成長させて得られるが、用いる基板については、SiC、Si、サファイア、スピネル、ZnO等を用いることができる。また、サファイア上にはAlN等の薄膜をバッファ層とすることで結晶性の高いGaN層を成長させることができる。GaNと該3-5族化合物半導体は格子定数が比較的近いので、このGaN上に該3-5族化合物半導体を成長させることもできる。

【0010】該3-5族化合物半導体の製造方法としては、有機金属気相成長（以下、MOVPEと記すことがある。）法、分子線エピタキシー（以下、MBEと記すことがある。）法、ハイドライド気相成長（以下、HVPEと記すことがある。）法などが挙げられる。なお、MBE法を用いる場合、窒素原料としては、窒素ガス、アンモニア又はその他の窒素化合物を気体状態で供給する方法である気体ソース分子線エピタキシー（以下、GSMBEと記すことがある。）法が一般的に用いられている。この場合、窒素原料が化学的に不活性で、窒素原子が結晶中に取り込まれにくいことがある。その場合には、マイクロ波などにより窒素原料を励起して、活性状態にして供給することで、窒素の取り込み効率を上げることができる。

【0011】これらの製造方法のなかでMOVPE法は、均一性が高く、量産にも向いていることから特に好ましい。MOVPE法を用いて本発明における3-5族化合物半導体を製造する場合には、以下のような原料を用いることができる。すなわち、3族元素の原料としては、トリメチルガリウム  $[Ga(CH_3)_3]$ 、以下、TMGと記すことがある。、トリエチルガリウム  $[Ga(C_2H_5)_3]$  等の一般式  $R_1R_2R_3Ga$ （ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は低級アルキル基）で表されるトリアルキルガリウム；トリメチルアルミニウム  $[Al(CH_3)_3]$ 、以下、TMAと記すことがある。、トリエチルアルミニウム  $[Al(C_2H_5)_3]$ 、トリイソブチルアルミニウム  $[Al(i-C_4H_9)_3]$  等の一般式  $R_1R_2R_3Al$ （ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は低級アルキル基）で表されるトリアルキルアルミニウム；トリメチルアミンアラン  $[AlH_3N(CH_3)_3]$ ；トリメチルインジウム  $[In(CH_3)_3]$ 、以下、TMIと記すことがある。、トリエチルインジウム  $[In(C_2H_5)_3]$  等の一般式  $R_1R_2R_3In$ （ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ は低級アルキル基）で表されるトリアルキルインジウム等が挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0012】次に、5族元素の原料としては、アンモニア、ヒドラジン、メチルヒドラジン、1、1-ジメチルヒドラジン、1、2-ジメチルヒドラジン、t-ブチルアミン、エチレンジアミンなどが挙げられる。これらは単独または混合して用いられる。

【0013】次に、本発明における3-5族化合物半導体に用いられるn型不純物としては、Si、Ge、S、Se、S、Oが挙げられ、中でもSi、Geが好ましく、Siがさらに好ましい。p型不純物としては、Mg、Zn、Cd、Be、Hgが挙げられ、中でもMg、Znが好ましく、Mgがさらに好ましい。これらの不純物をドーピングする方法としては、GSMBE法により該3-5族化合物半導体を製造する場合で、不純物の単体そのものが成長装置内で他の分子線の妨げにならないような蒸気圧に制御できる場合には、これらの単体をそのまま用いることができる。MOVPEの場合には公知のこれらの不純物を含む化合物を反応炉に導入して、不純物をドーピングした化合物半導体を得ることができる。

【0014】本発明における3-5族化合物半導体用電極材料は、Au金属、又はMg、Zn、Si、Ge及びNiからなる群から選ばれた少なくとも1種とAuとの合金が好ましい。Auとの合金として、さらに好ましくはMg、Zn、Si及びGeからなる群から選ばれた少なくとも1種とAuとの合金である。Auとの合金として具体的には、Au-Mg、Au-Zn、Au-Si、Au-Ge、Au-Ni合金などが挙げられる。特にAu-Mg合金が好ましい。これらの電極材料はp型不純物をドーピングした該化合物半導体と接触抵抗の小さい電極となるので好ましい。

【0015】本発明の3-5族化合物半導体用電極の製造方法について、例を挙げて具体的に説明する。初めに、公知の方法により、一般式  $In_xGa_yAl_zN$ （ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ）で表される3-5族化合物半導体を成長させ、次いで電極材料を蒸着する。3-5族化合物半導体に電子線を照射するか又は400℃以上に加熱することにより熱処理した後、本発明の電極材料を成膜してもよい。蒸着方法は特に限定されないが、例えばAuとGeとの合金の場合には、Au-Ge合金をタングステンボートを用いて、抵抗加熱方式により真空蒸着する方法が挙げられる。また、別々の蒸発源からAuとGeとを同時に蒸着してもよい。また、Auと他の金属とを、真空蒸着、又はスパッタリング法等により順次成膜した積層膜を、膜形成後に熱処理により合金化することもできる。

【0016】成膜する電極材料の膜厚は、10Å以上5μm以下が好ましい。電極の膜厚が10Åより小さい場合には均一な薄膜を得ることができず、良好な電極にならないので好ましくない。また、5μmより大きい場合には、以下に述べる熱処理によっても透明になりにくい



ので好ましくない。さらに好ましくは $100\text{Å}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下である。なお、電極金属は保護層を形成しないで熱処理した場合には凝集してしまい、電極として使用することが困難となる。本発明の3-5族化合物半導体用電極の製造方法によれば、保護層形成後に電極金属を熱処理することで、電極材料の凝集が見られず、伝導性を保持したまま電極が透明になるので好ましい。ここで、電極が透明であるとは、可視光領域での光の透過率が、3-5族化合物半導体からの発光を著しく妨げない程度に高いことをいい、具体的には可視光領域でのどの部分においても光の透過率が30%以上のものをいう。

【0017】本発明に使用するこれらの保護層の性質としては、ピンホールがないこと、熱処理時に物理的な剥げ落ちなどの欠陥を生じないこと、および熱処理時に電極材料の導電性を消失させないことが必要な条件である。このような要件を満たす場合には、保護層には特別に良好な結晶性は必要なく、構成元素の欠陥、不純物等を含んでいてもよい。また、単一の層からなるものだけでなく、複数の層の積層構造でもよい。なお、検査時、または製品として使用する場合に、この保護層を通して発光素子からの発光を取り出す場合には、目的とする波長範囲で光吸収が問題とならない程度に小さいことが好ましい。このような条件を満たす材料としては酸化珪素（以下、 $\text{SiO}_2$ と記す。）、窒化珪素（以下、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ と記す。）および錫添加酸化インジウム（一般にITOと呼ばれるものである。）が挙げられる。このうち、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ は高温の熱処理に対しても化学的に安定なので好ましい。さらに $\text{SiO}_2$ は耐薬品性にも優れており特に好ましい。保護層の厚さは、 $10\text{Å}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。保護層の厚さが $10\text{Å}$ より小さい場合には、ピンホールのない保護層を形成することが難しく、 $10\mu\text{m}$ を越える場合には膜形成に時間がかかるので実用的でなく、好ましくない。保護層の厚さは、さらに好ましくは $100\text{Å}$ 以上 $2\mu\text{m}$ 以下である。

【0018】該電極材料の保護層の成膜方法は公知の方法によることができる。成膜方法としては、スパッタリング、真空蒸着、気相熱分解法（以下、CVD法と記す）、プラズマCVD法などを用いることができる。スパッタリング法により成膜する場合、ターゲットとしては $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、ITOを用いることができる。また、 $\text{Si}$ ターゲットを $\text{N}_2$ 雰囲気、又は $\text{O}_2$ 雰囲気中でスパッタリングして成膜する、いわゆる反応性スパッタリング法を用いてもよい。ITOの場合にはInとSnとの合金、又はInのターゲットとSnのターゲットを同時に $\text{O}_2$ 雰囲気中でスパッタリングすることができる。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ 、ITOをターゲットとする場合も $\text{N}_2$ 又は $\text{O}_2$ 雰囲気中でスパッタリングしてもよい。

【0019】 $\text{SiO}_2$ 又はITOを真空蒸着により成膜

する場合には、それぞれ、 $\text{SiO}_2$ 又は $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ を真空中で電子ビームや抵抗加熱法で加熱して蒸着することができる。この場合、 $\text{O}_2$ を蒸着装置内に導入することでOの欠陥の発生を低減することができる。ITOについては $\text{O}_2$ 雰囲気中でIn、Snを蒸着させる方法によってもよい。

【0020】CVD法では、 $300\sim 800^\circ\text{C}$ に加熱した基板上で原料ガスを反応させ、目的の保護層を得ることができる。 $\text{Si}_3\text{N}_4$ の場合には、 $\text{Si}$ 原料として $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{N}$ 原料として $\text{NH}_3$ を用いることができる。 $\text{SiO}_2$ の場合には、前述の $\text{Si}$ 原料とO原料として $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ などを用いることができる。また、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ のような化合物を単独で用いることもできる。また、ITOの場合には、例えば、 $\text{InCl}_3$ と $\text{SnCl}_4$ の水溶液にエタノールと塩酸を加え、加熱した基板に噴霧して薄膜を得ることができる。プラズマCVDでは、 $\text{SiH}_4$ や $\text{SiCl}_4$ を $\text{NH}_3$ 又は $\text{O}_2$ プラズマ中で反応させることで $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiO}_2$ の膜を得ることができる。これらの成膜方法のうちでは、スパッタリング法は簡便に均一な膜が形成できるので好ましい。さらにマグネトロンスパッタリング法は成膜速度が大きく、特に好ましい。

【0021】本発明において保護層形成後の熱処理温度は、 $400^\circ\text{C}$ 以上であり、 $400^\circ\text{C}$ 以上 $1200^\circ\text{C}$ 以下が好ましい。熱処理温度が $400^\circ\text{C}$ より低い場合には、本発明による効果が十分でないで好ましくない。 $1200^\circ\text{C}$ 以下の場合には、該化合物半導体の熱分解があまり起こらず、また電極材料も変質しないのでより好ましい。さらに好ましくは $600^\circ\text{C}$ 以上 $1100^\circ\text{C}$ 以下であり、 $800^\circ\text{C}$ 以上 $1100^\circ\text{C}$ 以下が特に好ましい。熱処理時間は熱処理温度にもよるが、1秒以上2時間以下が好ましい。さらに好ましくは2秒以上30分以下である。熱処理時間が短か過ぎると十分な効果が得られず、また長過ぎると素子の構成材料が変性を起こし、素子特性の低下を引き起こしたり、また生産性が悪くなるので好ましくない。

【0022】本発明により得られた電極は保護層が形成されているため、保護層がない場合に比べて熱処理の雰囲気の影響は少ないが、熱処理中に該電極を変質させるような雰囲気は好ましくない。具体的な雰囲気としては、充分精製された窒素やアルゴン等の不活性ガス、又は充分精製された水素などが好ましい。なお、熱処理後に保護層を部分的にまたは全面的に取り除き、外部からの電気的接触を取ることができる。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。窒化ガリウム系半導体をMOVPE法による気相成長により作製した。用いた原料ガスは、 $\text{NH}_3$ とキャリアガス（H



$_2$  および  $N_2$  )、トリメチルガリウム [  $(CH_3)_3Ga$ 、TMG ]、トリメチルアルミニウム [  $(CH_3)_3Al$ 、TMA ]、トリメチルインジウム [  $(CH_3)_3In$ 、TMI ]、ビスメチルシクロペンタジエニルマグネシウム [  $(CH_3C_5H_4)_2Mg$ 、以下、 $MCp_2Mg$  と記す。 ] である。

#### 【0024】実施例1

有機洗浄したC面を主面とする単結晶のサファイア基板をMOVPE装置の反応室に載置されたグラファイト製サセプタに装着した。次に、常圧の水素雰囲気中で高周波加熱によりサセプタを  $1100^\circ C$  に加熱し、この状態でサファイア基板を10分間保持してサファイア基板を気相クリーニングした。次に、温度を  $600^\circ C$  まで低下させて、 $NH_3$  とTMAを供給して約  $500\text{\AA}$  の厚さの  $AlN$  のバッファ層を形成した。次に、TMAのみの供給を停止して、サファイア基板の温度を  $1100^\circ C$  まで昇温し、温度が安定したのち、TMGと  $MCp_2Mg$  を供給し、MgをドーブしたGa $N$ 層を  $3\mu m$  成長した。作製した基板を窒素中、 $650^\circ C$  で20分間アニール処理をした。こうして、キャリア濃度  $1 \times 10^{18}/cm^3$  のp型Ga $N$ 膜を得た。この試料について2mm離れた2点間の抵抗を測定したところ  $500k\Omega$  であった。

【0025】こうして得られたp型Ga $N$ 膜に、蒸着法によりAuMg (Mg濃度5重量%)、AuZn (Zn濃度5重量%)、AuGe (Ge濃度12重量%)、AuSi (Si濃度10重量%)、AuNi (Ni濃度5重量%)、及びAu電極をそれぞれ  $2000\text{\AA}$  成膜した。さらに、この試料にマグネトロンスパッタ法により  $SiO_2$  を  $1\mu m$  成膜した。スパッタ条件は、 $SiO_2$  をターゲットとして用い、Ar流量  $30sccm$ 、真空度  $1.6Pa$ 、高周波パワー  $300W$  であった。ここで、「 $sccm$ 」とは気体の流量の単位で、 $1sccm$  は  $0^\circ C$ 、1気圧で  $1cc$  の体積を占める重量の気体が流れていることを示す。さらに、これらの試料を窒素中、 $1000^\circ C$  で5分間熱処理したところ、どの電極材料とも透明になった。図2にAuMg電極について熱処理の前後での透過スペクトルを示す。熱処理前では透過率の最大値はせいぜい0.2%しかないのに対して、熱処理により  $400nm$  から  $750nm$  の領域で透過率が40%以上に向上していることがわかる。これらの試料を沸酸で処理して  $SiO_2$  の保護層を取り除き、2mm離れた2点間の抵抗を測定したところ、どの電極でも  $50k\Omega$  以下であり、電極として機能することを確かめた。S

$iO_2$  のかわりにITOを用いても同様の効果を示す。

#### 【0026】比較例1

保護層がないことを除いては実施例1と同様にしてAu電極を設け、実施例1と同様に熱処理したところ、電極材料が微細なボール上になって半導体表面に凝集し、電極として使用できなくなった。

#### 【0027】実施例2

実施例1と同様にして得たp型Ga $N$ 膜に、Mg、Auをこの順番にそれぞれ、 $200\text{\AA}$ 、 $2000\text{\AA}$  真空蒸着して電極としたのち、プラズマCVD法により  $Si_3N_4$  を  $1000\text{\AA}$  成膜した。成膜条件は、真空度： $133Pa$ 、シランを4%含むArの流量： $20sccm$ 、 $NH_3$  流量： $20sccm$ 、基板の温度： $300^\circ C$ 、高周波パワー： $150W$  であった。実施例1と同様に熱処理したところ、やはり導電性を保持したまま透明になった。

#### 【0028】実施例3

$MCp_2Mg$  を導入しないことを除いては実施例1と同様にしてノンドープの窒化ガリウムを  $3\mu m$  成長し、さらに、TMI、TMG及び  $NH_3$  を用いて  $In_{0.1}Ga_{0.9}N$  膜を  $1800\text{\AA}$  成長した。このようにして得られたInGa $N$ 膜にAu、Au-Ni、Au-Mg電極を蒸着して実施例1と同様の評価した結果、やはりどの電極も導電性を保ったまま透明になることがわかった。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた電極は、一般式  $In_xGa_yAl_zN$  (ただし、 $x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ ) で表される3-5族化合物半導体に対して透明な電極として用いることができ、発光素子の製造工程を容易にし信頼性を高めることができるので、紫外もしくは青色のLED又は紫外もしくは青色のレーザーダイオード等の発光デバイスの電極として工業的価値が大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

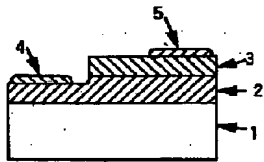
【図1】発光素子の構造を示す概略図。

【図2】熱処理前後での透過スペクトルの変化を示す図。

#### 【符号の説明】

- 1・・・サファイア基板。
- 2・・・n型  $In_xGa_yAl_zN$ 。
- 3・・・p型  $In_xGa_yAl_zN$ 。
- 4・・・n電極。
- 5・・・p電極。

【図1】



【図2】

